



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010154345/02, 29.12.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **29.12.2010**(43) Дата публикации заявки: **10.07.2012** Бюл. № 19(45) Опубликовано: **10.06.2013** Бюл. № 16(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **МУРСАЛИМОВА М.Л. и др.**

Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа, Вестник ОГУ, №5, 2006, с.86-90. SU 1359963 A1, 30.03.1990. RU 2062810 C1, 27.06.1996. PL 272533 A, 20.02.1989. EP 0522234 A1, 13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US 2783125 A, 26.02.1957.

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19,
ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина"**

(72) Автор(ы):

**Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Смирнов Алексей Леонидович (RU),
Дементьев Алексей Андреевич (RU),
Попонин Николай Анатольевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)**

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к области извлечения редкоземельных элементов при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов. Способ извлечения редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо(III) и алюминий, включает сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте. В качестве сорбента используют амфолит с иминодиацетатными функциональными группами. Сорбцию

проводят после предварительной нейтрализации или подкисления раствора до pH=4÷5 любым щелочным или кислым агентом с дальнейшим введением амфолита в полученную пульпу без отделения твердой части. Сорбцию осуществляют при соотношении амфолит:пульпа 1:50÷1:150, времени контакта фаз 3÷6 часов и в присутствии восстановителя. Техническим результатом является высокая эффективность способа за счет большей сорбционной емкости и избирательности амфолита. 5 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)*C01F* 17/00 (2006.01)*C22B* 3/24 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010154345/02, 29.12.2010**(24) Effective date for property rights:
29.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: **29.12.2010**(43) Application published: **10.07.2012 Bull. 19**(45) Date of publication: **10.06.2013 Bull. 16**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, FGAOU
VPO "UrFU imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N.
El'tsina"**

(72) Inventor(s):

**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenij Vladimirovich (RU),
Smirnov Aleksej Leonidovich (RU),
Dement'ev Aleksej Andreevich (RU),
Poponin Nikolaj Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) METHOD OF EXTRACTING RARE-EARTH METALS FROM TECHNOLOGICAL AND PRODUCTIVE SOLUTIONS AND PULPS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method of extracting rare-earth metals from solutions containing iron (III) and aluminium comprises sorption of rare-earth metals on sorbent. Ampholyte with iminodiacetic functional groups is used as said sorbent. Sorption is carried out after preliminary neutralisation or acidification

of solution to pH 4-5 by whatever alkaline or acid agent to add ampholyte in obtained pulp with separation of solid fraction. Sorption is conducted at ampholyte:pulp ratio of 1:50-1:150, phase contact time of 3-6 h and in the presence of reducing agent.

EFFECT: higher selectivity.

5 tbl, 5 ex

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к области извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов РЗЭ.

Сорбционное извлечение РЗЭ целесообразно использовать для первичного концентрирования из растворов с низким содержанием РЗЭ, особенно на фоне значительного количества солей (железо(III) и Al) в растворе. В этом случае используемые иониты должны обладать высокой емкостью и селективностью по отношению к РЗЭ.

Известен способ [Временный, технологический регламент производства полиуранатов аммония, ФГУП "ВНИИХТ", ЗАО "ДАЛУР", с.Уксянское, 2006], в котором извлечение РЗЭ из технологического раствора $pH=0.5\div 2.5$ осуществляется путем сорбции на гелевом сульфокатионите КУ-2. Полученный после элюирования и осаждения концентрат содержит %: РЗЭ - 1; железо - $2,0\div 2,2$; алюминий - $15\div 18$; вода - 82. Далее предлагается стадия переосаждения с целью доведения черного концентрата РЗМ до товарной продукции 30-40%.

Основными недостатками данного способа является малая сорбционная емкость и избирательность сульфокатионита по РЗЭ и неэффективная операция доведения черного концентрата РЗМ до товарной продукции. Эти недостатки приводят к необходимости применения дополнительного оборудования - реакторов для растворения гидратов, фильтров для фильтрации большого количества полупродуктов, а также к дополнительному расходу достаточно дорогого реагента - щелочи при выщелачивании алюминия. Кроме того, степень извлечения РЗЭ данным способом достаточно низка - выход составляет 60%.

Для уменьшения влияния железа(III) и Al, на параметры сорбционного извлечения РЗЭ был использован способ [Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов. // Цветные металлы, №8, 2002, с.64-69.]. В котором сорбцию РЗЭ вели из подкисленной до $pH=1,7$ сбросной пульпы, полученной после сорбционного выщелачивания скандия из красных шламов, на гелевом сульфокатионите КУ-2. Извлечение в черновой концентрат РЗЭ, иттрия и алюминия составило 48, 42 и 29% соответственно. После щелочного отделения алюминия был получен коллективный концентрат РЗЭ и иттрия с содержанием суммы оксидов РЗЭ $18\div 25\%$ и иттрия $9\div 14\%$.

Тем не менее, в этом способе также не удалось эффективно извлечь РЗЭ вследствие конкурентной сорбции на сульфокатионите железа(III) и алюминия. Стадия доведения черного концентрата до товарной продукции является трудоемким и энергоемким процессом, что делает экономически невыгодным извлечение РЗЭ из растворов и пульп этим способом.

Наиболее близким к заявленному является способ (прототип) [Мурсалимова М.Л., Строева Э.В. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа. // Вестник ОГУ, №5, 2006, с.86-90], в котором для повышения емкости сорбента по РЗЭ используется карбоксильный катионит гелевого типа КБ-4, а для повышения селективности процесса извлечения в присутствии железа(III) и Al кислый раствор, содержащий РЗЭ, нейтрализуется аммиаком до $pH=6,2$.

Более высокая емкость карбоксильного катионита по сравнению с сульфокатионитом является следствием образования прочных комплексных соединений РЗЭ с карбоксильными группами катионита КБ-4 в отличие от чисто

электростатического взаимодействия РЗЭ с сульфогруппами, в случае сульфокатионита. Отделение от основных примесей железа(III) и алюминия достигается при переводе их в гидроксидную форму при $pH=6,2$.

Недостатком этого способа является тот факт, что максимальная сорбируемость по РЗЭ на карбоксильном катионите наблюдается при $pH=6,2$. Это приводит к необходимости нейтрализовать кислый раствор до этого значения pH , что является следствием значительных потерь РЗЭ (до 25%) в результате соосаждения с гидроксидами железа(III) и алюминия.

Лучших результатов по сравнению с карбоксильными катионитами для извлечения РЗЭ из растворов с $pH=2.5\div 6.5$ можно достичь, используя амфолиты с иминодиацетатными группами. Данный интервал pH определяется началом диссоциации функциональных групп амфолита и началом осаждения гидроксидов редкоземельных элементов. За счет комплексообразования при $pH>2.5$, вследствие диссоциации функциональных групп, данный класс амфолитов позволяет отделить РЗЭ от примесей щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия и ряда других катионов, что решительно упрощает дальнейшую переработку элюатов. Более высокая емкость иминодиацетатных амфолитов по сравнению с карбоксильными катионитами, определяется образованием более прочных комплексных соединений РЗЭ с функциональными группами амфолитов.

Известно [В.Н.Рычков, Е.В.Кириллов, М.Л.Черный. Сорбционное выделение редкоземельных металлов из растворов сложного состава комплексообразующими ионитами // Материалы международной конференции "Благородные и редкие металлы" БРМ-2003, Украина, Донецк, 22-26 сентября 2003.], что иминодиацетатные амфолиты отличаются высоким сродством к переходным элементам (железо(III), медь, никель, кобальт, свинец). Для устранения влияния этих мешающих ионов на сорбцию РЗЭ из растворов (пульп) с $pH>2.5$ используют их осаждение щелочными или комплексообразующими агентами. Эта операция, при сорбции РЗЭ, из осветленного раствора, позволит получать более чистые элюаты, что скажется на уменьшении дальнейших затрат при производстве товарных концентратов.

Максимально полного отделения РЗЭ от ионов железа(III), как наиболее мешающей примеси, можно добиться путем введения в раствор восстановителя с целью восстановления ионов железа(III) до железа(II), т.к. известно, что амфолиты с иминодиацетатными функциональными группами проявляют незначительное сродство к ионам железа(II) [А.В.Гоголев, М.В.Никонов, И.Г.Тананаев, Б.Ф.Мясоедов. Отделение трехвалентных актиноидов и редкоземельных элементов от примесей железа с применением некоторых комплексных соединений. // Радиохимия. №6, Т.47, 2005. с.534-535].

Разница в сорбируемости разных валентных состояний железа объясняется отличием их электронных конфигураций. Электронная структура железа(III) определяет комплексообразование с функциональными группами иминодиацетатного амфолита как за счет координации к кислороду гидроксильной группы амфолита, так и за счет координации к азоту иминной группы, являющемуся донором электронов.

Поглощение амфолитом ионов железа(II) начинает проявляться при $pH>3$, с началом диссоциации карбоксильных группировок. Сорбция в данном случае идет только за счет обмена ионов железа на ион водорода карбоксильной группировки, без образования комплексного соединения.

Депрессирующее влияние разновалентных ионов железа и алюминия на сорбцию РЗЭ из растворов иминодиацетатным амфолитом позволяет говорить о том, что для

повышения степени извлечения РЗЭ необходимо стремиться уменьшать влияние фоновых примесей в растворе как за счет нейтрализации, так и за счет введения в систему восстановителя.

Задачей изобретения является создание более эффективного сорбционного способа извлечения РЗЭ из растворов, содержащих также железо(III) и Al.

Поставленная задача достигается согласно способу, который заключается в сорбционном извлечении редкоземельных элементов из растворов на амфолите, содержащем иминодиацетатные функциональные группы. Для этого раствор подвергается предварительной нейтрализации или подкислению до pH=4÷5 любым щелочным или кислым агентом, с дальнейшим введением амфолита в образовавшуюся пульпу, без отделения твердой части, при соотношении ионит: пульпа 1:50-1:150, времени контакта фаз 3-6 часов, в присутствии восстановителя.

Пример 1

В таблице 1 представлены результаты исследований по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения РЗЭ (лантан) в зависимости от pH раствора.

Сорбцию проводили в статических условиях из кислых растворов HCl, H₂SO₄, HNO₃ (pH=1; 2; 3; 4; 5; 6), содержащих 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан), 1000 мг/дм³ железа(III), 1000 мг/дм³ алюминия. Навески амфолитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора в течение 5 часов. Растворы после сорбции анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 1																		
	Степень извлечения лантана, %																	
	pH=1			pH=2			pH=3			pH=4			pH=5			pH=6		
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Амф олит	1,5	1,3	1,3	2	1,7	1,5	20	17	15	32	28,6	28	31	27,1	28	22	18	19

Из данных таблицы 1 видно, что с увеличением pH раствора сорбируемость РЗЭ (лантан) проходит через пик. Максимальная сорбируемость наблюдается при изменении pH от 4 до 5. Уменьшение сорбируемости при меньшем pH связано с протонированием карбоксильных групп амфолита. Увеличение pH раствора также приводит к уменьшению сорбируемости лантана, причиной чего является глубокий гидролиз ионов РЗЭ (лантан) и соосаждение с гидроксидами железа и алюминия. Полученные закономерности верны для всех исследуемых кислых сред.

Пример 2

В таблице 2 представлены результаты исследований по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения РЗЭ (лантан) в зависимости от соотношения ионит: пульпа.

Сорбцию проводили в статических условиях из кислого раствора H₂SO₄, нейтрализованного до pH=4, содержащих 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан), 1000 мг/дм³ железа(III), 1000 мг/дм³ алюминия. Навески амфолитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с полученной после нейтрализации пульпой при соотношении ионит: пульпа 1:10, 1:30, 1:50, 1:80, 1:100, 1:150, 1:200, в течение 5 часов. Растворы после сорбции анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 2							
	емкость, мг/г						
	1:10	1:30	1:50	1:80	1:100	1:150	1:200
Амфолит	2	5	14	28	30	33	35

Из данных таблицы 2 видно, что с увеличением соотношения ионит: пульпа >1:50 сорбируемость РЗЭ (лантан) увеличивается.

Пример 3

В таблице 3 представлены результаты исследований по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения РЗЭ (лантан) в зависимости от времени контакта фаз.

Сорбцию проводили в статических условиях из кислого раствора H_2SO_4 , нейтрализованного до $pH=4$, при соотношении ионит: пульпа 1:100, содержащего 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан), 1000 мг/дм³ железа(III), 1000 мг/дм³ алюминия. Навески амфолитов контактировали при перемешивании с пульпой, в течение 0,5, 1, 3, 5, 7, 9 часов. Растворы, после сорбции, анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 3						
	% емкость от максимальной					
	0,5 часа	1 час	3 часа	5 часов	7 часов	9 часов
Амфолит	20	40	85	95	96	99

Как видно из табл.3, наиболее полное извлечение РЗЭ (лантан) происходит за 3-6 часов.

Пример 4

В таблице 4 представлены результаты исследований по выбору оптимальных условий сорбционного извлечения РЗЭ (лантан) в зависимости от температуры проведения процесса.

Сорбцию проводили в статических условиях из кислого раствора H_2SO_4 , нейтрализованного до $pH=4$, при соотношении ионит:пульпа 1:100, содержащего 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан), 1000 мг/дм³ железа(III), 1000 мг/дм³ алюминия. Навески амфолитов контактировали при перемешивании с пульпой, при температуре 20; 40; 60; 80°C, в течение 5 часов. Растворы, после сорбции, анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 4				
	% емкость от максимальной			
	20°C	40°C	60°C	80°C
Амфолит	85	87	87	89

Из данных таблицы 4 следует, что температура проведения процесса сорбции лантана не оказывает заметного влияния на степень его извлечения из кислых растворов.

Пример 5

В таблице 5 представлены результаты исследований по влиянию добавок различных восстановителей на полноту и избирательность извлечения РЗЭ (лантан).

Сорбцию проводили в статических условиях из кислого раствора H_2SO_4 , нейтрализованного до $pH=2, 3, 4, 5, 6$ при соотношении ионит: пульпа 1:100, содержащего 1000 мг/дм^3 РЗЭ (лантан), 1000 мг/дм^3 железа(III), 1000 мг/дм^3 алюминия. После доведения pH пульпы до необходимого значения, в пульпу вводили восстановитель (железная стружка, сульфит натрия, мочевины) с шестикратным избытком от стехиометрического содержания ионов железа(III). Далее навески амфолитов контактировали при перемешивании с пульпой в течение 5 часов. Растворы, после сорбции, анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 5															
Восстановитель	Степень извлечения, %														
	$pH=2$			$pH=3$			$pH=4$			$pH=5$			$pH=6$		
	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al
Без восстановителя	1,7	2,5	1	17	20	5	28,6	10	10	27,1	7	3	18	2	0,5
Железная стружка	3	0,07	1,3	24	0,07	6	50	0,1	8	49	0,01	4	27	0,05	0,4
Сульфит натрия	3,3	0,055	1,5	24,5	0,075	5	47,6	0,2	8	49,1	0,09	2	25	0,06	0,4
Мочевина	3,1	0,05	1,4	23	0,06	5	50	0,15	7	51	0,07	2	28	0,04	0,3

Из данных таблицы 5 следует, что введение в кислый раствор восстановителя приводит к резкому увеличению емкости иминодиацетатного амфлита по РЗЭ (лантан) и уменьшению емкости по железу(III).

Таким образом, технический результат, предложенного способа извлечения РЗЭ из растворов определяется высокой эффективностью этого способа за счет большей сорбционной емкости и избирательности иминодиацетатного амфолита по РЗЭ в присутствии железа(III) и Al, при нейтрализации или подкислении раствора до $pH=4-5$ и проведении процесса сорбции в присутствии восстановителя.

Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо(III) и алюминий, включающий сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют амфолит с иминодиацетатными функциональными группами и сорбцию проводят после предварительной нейтрализации или подкисления раствора до $pH=4\div 5$ любым щелочным или кислым агентом с дальнейшим введением амфолита в полученную пульпу без отделения твердой части, при соотношении амфолит:пульпа $1:50\div 1:150$, времени контакта фаз $3\div 6$ ч, в присутствии восстановителя.